

COMPOSITION FOR ULTRAVIOLET-CURING COATING

Patent number: JP11060992
Publication date: 1999-03-05
Inventor: KONDO SATOSHI; HIGUCHI TOSHIHIKO
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- International: C09D4/06; B05D7/24; B32B27/30; B32B27/36;
C08F259/08; C08J7/04; C09D5/00; C09D127/22;
C09D151/00

- european:

Application number: JP19970226740 19970822

Priority number(s):

Abstract of JP11060992

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition for providing a cured coated film sufficient surface scratching resistance and wear resistance and extremely high weather resistance, by combining an ultraviolet-curing component comprising a specific fluorine-containing copolymer as an essential component with colloidal silica.

SOLUTION: This composition comprises (A) an ultraviolet-curing component comprising (a) 20-100 wt.% of a fluorine-containing copolymer composed of (i) 20-70 mol.% based on the total polymerization units of a unit based on a fluoroolefin, (ii) 1-80 mol.% of a unit containing an ultraviolet-curing functional group and (iii) 0-70 wt.% of a unit except the units (i) and (ii) in the total amounts of the units (i) and (ii) of >=30 mol.% based on the total polymerization units and has 8,000-500,000 number-average molecular weight and (b) 0-80 wt.% of an ultraviolet-curing functional group-containing compound except the component (a), (B) colloidal silica and (C) a photopolymerization Initiator. Preferably the component (a) comprises a derivative of a vinyl ether as the monomer for providing the unit (ii) and a copolymer using a vinyl ether as a derivative for providing the unit (iii).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(10)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-60992

(13)公開日 平成11年(1999)3月5日

(51)Int.CL⁶ 試別記号
 C 09 D 4/06
 B 05 D 7/24 3 0 2
 B 32 B 27/30
 27/36 1 0 2
 C 08 F 259/08

P I
 C 09 D 4/06
 B 05 D 7/24 3 0 2 L
 B 32 B 27/30 D
 27/36 1 0 2
 C 08 F 259/08

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-228740

(22)出願日 平成9年(1997)8月22日

(71)出願人 000000044
 旭硝子株式会社
 京都市千代田区丸の内2丁目1番2号
 (72)発明者 近藤 曜
 神奈川県横浜市桙新川区羽沢町1150番地
 旭硝子株式会社中央研究所内
 (72)発明者 鎌口 俊彦
 神奈川県横浜市桙新川区羽沢町1150番地
 旭硝子株式会社中央研究所内
 (74)代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54)【発明の名称】 紫外線硬化性被覆用組成物

(57)【要約】

【課題】高い表面硬度と高い耐候性との併有する被膜を形成することができる紫外線硬化性の被覆用組成物を提供する。

【解決手段】紫外線硬化性官能基を有する含フッ素共重合体を必須成分とする紫外線硬化性成分(a)、コロイド状シリカ(b)および光重合開始剤(c)を含む紫外線硬化性の被覆用組成物、並びにその被覆用組成物から形成される硬化被膜で表面が被覆された基材。

(2) 特開平11-60992

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】フルオロオレフィンに基づく重合単位(1)を全重合単位に対して20～70モル%、紫外線硬化性官能基を有する重合単位(2)を全重合単位に対して1～80モル%、重合単位(1)、(2)以外の重合単位(3)を全重合単位に対して0～70モル%の割合で有し、全重合単位に対し重合単位(1)および重合単位(2)の合計が30モル%以上の割合で含まれ、かつ数平均分子量が8000～500000である含フッ素共重合体(a-1)20～100重量%、および、含フッ素共重合体(a-1)以外の紫外線硬化性官能基含有化合物(a-2)0～80重量%からなる紫外線硬化性成分(a)、コロイド状シリカ(b)、並びに、光重合開始剤(c)を含む紫外線硬化性の被覆用組成物。

【請求項2】含フッ素共重合体(a-1)における重合単位(3)の割合が5モル%以上であり、かつ重合単位(3)が由来する单量体がビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類、イソプロペニルエーテル類、イソプロペニルエステル類およびクロトン酸エステル類から選ばれる少なくとも1種の单量体である、請求項1記載の被覆用組成物。

【請求項3】紫外線硬化性成分(a)100重量部に対し、コロイド状シリカ(b)を5～300重量部、光重合開始剤(c)を0.01～20重量部含む、請求項1または2記載の被覆用組成物。

【請求項4】請求項1、2または3記載の被覆用組成物から形成される硬化被膜で表面が被覆された基材。

【請求項5】基材が芳香族ポリカーボネート樹脂の成形物である請求項4記載の基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線を照射することにより耐候性、耐磨耗性、透明性に優れた硬化被膜を形成しうる紫外線硬化性の被覆用組成物、およびこの被覆用組成物から形成された硬化被膜で表面が被覆された基材に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ガラスに代わる透明材料として透明プラスチック材料が用いられてきている。とりわけ芳香族ポリカーボネート樹脂は耐破碎性、透明性、軽量性、易加工性に優れ、その特徴を生かして、外壁、アーケード等の外装の透明部材として各方面で使用されている。しかし、ガラスの代替として使用するには表面の硬度が充分ではなく、傷つきやすく磨耗しやすいことから、透明性が損なわれやすい。

【0003】従来、芳香族ポリカーボネート樹脂の耐候性や耐磨耗性を改良するために多くの試みがなされてきた。最も一般的な方法の一つに分子中にアクリロイル基等の重合性官能基を2以上有する重合硬化性化合物を基材に塗布し、熱または紫外線等の活性エネルギー線に

より硬化させ、耐候性に優れた成形品を得る方法がある。この方法は、コート液も比較的安定で、特に紫外線硬化できるものは生産性に優れ、成形品に曲げ加工を施した場合でも硬化被膜にクラックが発生することなく表面の耐候性や耐磨耗性を改善できる。しかし、この硬化被膜は有機物のみからなるため長期間の屋外使用等の厳しい条件での耐久性、および表面硬度に限界がある。

【0004】一方、より高い表面硬度を基材に付与させるための方法として、金属アルコキシド化合物を基材に塗布し熱により硬化させる方法がある。金属アルコキシドとしてはケイ素系の化合物が広く用いられており、耐磨耗性に優れた硬化被膜を基材に付与できる反面、組成物の硬化に高温を有するため生産性が低く、また硬化被膜とプラスチック基材との密着性に乏しいため、被膜の剥離やクラックが生じやすい等の欠点があった。

【0005】これらの技術の欠点を改良する方法として特開昭61-181809に示されるようにコロイド状シリカと重合硬化性化合物の混合物を基材に塗布し、紫外線等の活性エネルギー線により硬化させ、耐候性に優れた成形品を得る方法がある。コロイド状シリカを重合硬化性化合物と併用することにより、かなり高い表面硬度と生産性を両立させうる。しかし一方で、マトリクスとなる化合物がやはり通常のアクリル系のモノマーであり、その耐候性には限界があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前述の欠点を解消しようとするものである。すなわち、充分な表面耐候性、耐磨耗性を有し、かつ、非常に耐候性の高い硬化被膜を付与しうる紫外線硬化性の被覆用組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高度な耐磨耗性と耐候性の両立を目的とし、特定の紫外線硬化性の化合物とコロイド状シリカとの組み合わせについて検討した結果、特定の構造を有する紫外線硬化性の化合物の使用により目的を達成しうることを見いたした。本発明はこの特定の構造を有する紫外線硬化性の化合物とコロイド状シリカとの組み合わせを使用した紫外線硬化性の被覆用組成物、およびその硬化物で表面が被覆された基材にかかる下記発明である。

【0008】フルオロオレフィンに基づく重合単位

(1)を全重合単位に対して20～70モル%、紫外線硬化性官能基を有する重合単位(2)を全重合単位に対して1～80モル%、重合単位(1)、(2)以外の重合単位(3)を全重合単位に対して0～70モル%の割合で有し、全重合単位に対し重合単位(1)および重合単位(2)の合計が30モル%以上の割合で含まれ、かつ数平均分子量が8000～500000である含フッ素共重合体(a-1)20～100重量%、および、含

(3)

特開平11-60992

3

フッ素共重合体（a-1）以外の紫外線硬化性官能基含有化合物（a-2）0～80重量%からなる紫外線硬化性成分（a）、コロイド状シリカ（b）、並びに、光重合開始剤（c）を含む紫外線硬化性の被覆用組成物。

【0009】本発明における含フッ素共重合体（a-1）とコロイド状シリカを含有する上記組成物を塗布し硬化して得られる塗膜（硬化塗膜）は、他の紫外線硬化性化合物とコロイド状シリカを同量含有する組み合わせの組成物の硬化塗膜と比較して、同等以上の硬度を有し、さらに非常に耐候性が高いという大きな利点を有する。主鎖骨格にフッ素を含み側鎖に紫外線硬化部位を有する含フッ素共重合体（a-1）を採用することにより、硬化塗膜のマトリクス成分の耐候性が大幅に改善された。さらにこの含フッ素共重合体（a-1）とコロイド状シリカを組み合せたことで、トータルとして非常に頗くかつ耐候性の高い硬化被膜が形成されると考えられる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明における含フッ素共重合体（a-1）は、フルオロオレフィンに基づく重合単位（1）と紫外線硬化性官能基を有する重合単位（2）とを有し、任意に重合単位（1）、（2）以外の重合単位（3）を有する。含フッ素共重合体（a-1）における全重合単位に対する重合単位（1）の割合は20～70モル%であり、重合単位（2）の割合は1～80モル%であり、かつ重合単位（1）と重合単位（2）の合計の割合は30～100モル%である。任意の重合単位である重合単位（3）の割合は0～70モル%である。これら重合単位（1）～（3）はそれぞれ2種以上の重合単位からなっていてもよい。

【0011】重合単位（1）はフルオロオレフィンに由来する重合単位であり、以下フルオロオレフィンを単置体（1M）という。フルオロオレフィンはフッ素原子を有するオレフィンであり、塩素原子などのフッ素原子以外のハロゲン原子をさらに有していてもよい。その炭素数は2～6が適当であり、特に2～3が好ましい。

【0012】単置体（1M）としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレンなどが好ましく採用される。なかでも、水蒸が完全にハロゲンに置換されているバーハロフルオロオレフィン、すなわちテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどが最も好ましい。また、重合単位（1）が全重合単位に対して20モル%よりも少ないと、充分な耐候性が発揮されず好ましくない。重合単位（1）が全重合単位に対して70モル%より大きくなると、基材との密着性が低下したり、溶剤への溶解性が低下し好ましくない。特に、重合単位（1）の割合は全重合単位に対して30～60モル%であることが好ましい。

4

【0013】重合単位（2）は紫外線硬化性官能基を含む。紫外線硬化性官能基としては、紫外線によって重合しうる重合性官能基や紫外線によって架橋しうる架橋性官能基があり、重合単位（2）における紫外線硬化性官能基としてはこれらのはれのいずれであってもよい。重合性官能基としては後述するように（メタ）アクリロイル基が好ましい。架橋性官能基としてはシンナモイル基などがある。これら官能基のうち特に架橋性官能基の場合には、官能基は重合体主鎖を形成する炭素原子に対して適当な距離を有する位置に存在することが好ましく、特に適当な長さの側鎖の末端に位置することが好ましい。この側鎖末端の硬化性部位に基づいて架橋が形成されることより、硬化被膜において特に優れた耐候性、耐溶剤性が発揮されるものと考えられる。

【0014】重合単位（2）は紫外線硬化性官能基を含む単置体に由来する重合単位であってもよく、紫外線硬化性官能基を含まずかつ他の官能基を含む単置体に由来ししかもその重合後他の官能基部分に紫外線硬化性官能基を導入して形成される重合単位であってもよい。紫外線によって重合しうる重合性官能基は、通常含フッ素共重合体（a-1）を形成する重合反応において共重合することが多く、紫外線によって重合しうる重合性官能基および単置体（1M）などと共重合させるための重合性官能基の2種の重合性官能基を有する単置体から重合単位（2）を形成することは困難である。一方、架橋性官能基は単置体（1M）などと共重合するおそれほ少ないとおり、架橋性官能基および単置体（1M）などと共重合させるための重合性官能基の2種の重合性官能基を有する単置体から重合単位（2）を形成することができる。以下、紫外線硬化性官能基を含む単置体を単置体（2M1）といい、紫外線硬化性官能基を含まずかつ他の官能基を含む単置体を単置体（2M2）という。

【0015】単置体（2M1）は単置体（1M）などと共重合しうる重合性官能基（以下、重合性不饱和基といふ）と紫外線によって架橋しうる架橋性官能基とを有する化合物である。架橋性官能基は2以上存在していてよい。これら重合性不饱和基と架橋性官能基は直接または適当な連結基により連結されている。前記したように、重合体の主鎖を構成することとなる重合性不饱和基の炭素原子と架橋性官能基とは適当な距離を有して結合していることが好ましい。連結基は炭化水素基ばかりでなく、エーテル結合、エスチル結合、ウレタン結合、その他の結合であってもよく、さらにこれらの結合を含む炭化水素基からなるものであってもよい。具体的には、アルキレン基、ポリオキシアルキレン基（ポリエーテル基）、ポリオキシカルボニルアルキレン基（ポリエスチル基）などの連結基が好ましい。

【0016】より好ましい単置体（2M1）は、水酸基やカルボキシル基を含有する重合性不饱和化合物にポリオキシアルキレン基やポリオキシカルボニルアルキレン

(4)

特開平11-60992

5

基を導入し、その末端の水酸基やカルボキシル基の反応性を利用して架橋性官能基を結合させて得られる単置体である。水酸基やカルボキシル基を含有する重合性不飽和化合物としては、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル、ヒドロキシアルキルイソプロペニルエーテル、ヒドロキシアルキルカルボン酸ビニルエスチル、ヒドロキシアルキルカルボン酸アリルエスチル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸などがある。なお、本明細書中で(メタ)アクリレートとはアクリレートとメタクリレートの総称として使用する。(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロニトリルなどの用語も同様である。

【0017】なお、水酸基やカルボキシル基を含有する重合性不飽和化合物としては、特に、ビニルエーテル類、ビニルエスチル類、アリルエーテル類、アリルエスチル類、イソプロペニルエーテル類、イソプロペニルエスチル類およびクロトン酸エスチル類から選ばれる化合物が好ましい。後述するようにこれらはフルオロオレフンとの交互共重合性が高く、重合単位(2)が由来する単置体として好ましい。最も好ましくはビニルエーテル類である。

【0018】上記水酸基やカルボキシル基を含有する重合性不飽和化合物にプロピレンオキシドなどの環状エーテルやε-カプロラクトンなどの環状エスチルを付加させることにより、これらの付加重合体の鎖を有し鎖の末端に水酸基やカルボキシル基を含有する重合性不飽和化合物が得られる。これに、水酸基やカルボキシル基と反応しうる官能基と架橋性官能基を有する化合物を、直接にまたは多官能性の介在化合物を介して反応させることにより、目的とする単置体(2M1)が得られる。官能基と架橋性官能基を有する化合物における官能基としては水酸基、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、イソシアネート基、エポキシ基などがある。たとえば、水酸基を有する化合物とカルボン酸ハライド基を有する化合物(シンナモイルクロライト等)とを直接反応させて結合させることができ、また、いずれも水酸基を有する2種の化合物をジイソシアネート化合物などの介在化合物を介して結合することもできる。なお、上記環状エーテルや環状エスチルの付加量は、重合性不飽和化合物1モルあたり1~20モル、特に2~10モルが好ましい。

【0019】一方、単置体(2M2)としては、上記水酸基やカルボキシル基を含有する重合性不飽和化合物、および、上記環状エーテルや環状エスチルの付加重合体の鎖を有し鎖の末端に水酸基やカルボキシル基を含有する重合性不飽和化合物が好ましい。前者を使用した場合には含フッ素共重合体を形成後その水酸基やカルボキシル基に環状エーテルや環状エスチルを反応させることができる。また、環状エーテルや環状エスチルの付加重合体の鎖(鎖の末端に反応性官能基を有する)と架橋性官

6

能基を有する化合物を含フッ素共重合体の水酸基やカルボキシル基に直接または介在化合物を介して反応させることができる。このように、含フッ素共重合体を形成後にポリオキシアルキレン基等と架橋性官能基を有する化合物を導入しうることより、単置体(2M2)としては水酸基、カルボキシル基以外の官能基、たとえばエポキシ基、を有する単置体(グリシルアルエーテル等)であってもよい。

【0020】単置体(2M2)を使用した場合、それを用いて得られた含フッ素共重合体に紫外線によって重合しうる重合性官能基を導入しうる。たとえば、水酸基を有する単置体(2M2)を用いて得られた含フッ素共重合体にイソシアネートアルキル(メタ)アクリレートを反応させて結合することができ、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートをジイソシアネート化合物を介して結合することができる。同様に、ポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートをジイソシアネート化合物を介して結合することができる。重合性官能基を導入する場合には前記環状エーテルや環状エスチルの付加重合体鎖は存在しなくてよい。なお、この紫外線によって重合しうる重合性官能基としては(メタ)アクリロイル基が好ましく、特に紫外線による重合性が高いアクリロイル基は特に好ましい。

【0021】前記環状エーテルとしては炭素数2~4のアルキレンオキシドやテトラヒドロフランが好ましい。炭素数2~4のアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1、2-ブチレンオキシド、2、3-ブチレンオキシドがあり、特にエチレンオキシドとプロピレンオキシドが好ましく、そのうちでもプロピレンオキシドが最も好ましい。2種以上の環状エーテルを併用することもでき、その場合2種以上の環状エーテルの混合物を反応させることも、2種以上の環状エーテル1種ずつ順次反応させることもできる。前記環状エスチルとしては特にε-カプロラクトンが好ましいがこれに限られるものではない。

【0022】含フッ素共重合体(a-1)中における紫外線硬化性官能基を有する重合単位(2)の割合は1~80モル%である。重合単位(2)の割合があまりに少ないと、硬化物における架橋密度が低下し、耐候性、耐擦傷性に良好な被膜が得られないため好ましくない。そして、あまりに多いと得られる被膜が脆くなりすぎ好ましくない。重合単位(2)の割合は特に5~40モル%が好ましい。また、重合単位(1)と重合単位(2)の合計の割合は30~100モル%であり、この2種類の重合単位割合があまりに少ない場合には、硬化物における充分な耐候性や耐擦傷性が発揮されない。

【0023】重合単位(3)は重合単位(1)、(2)以外の重合単位である。この重合単位(3)は結果的に紫外線硬化性官能基が導入されなかった単置体(2M2)に由来する重合単位であってもよい。単置体(2M

(5)

7

2) に由来する重合単位はその官能基のすべてに紫外線硬化性官能基が導入されるとは限らず、少なからず未反応の官能基が残る。また、意図して未反応の官能基を残す場合もある。したがって、このような紫外線硬化性官能基が導入されなかった単量体 (2M2) に由来する重合単位は重合単位 (3) とみなされる。

【0024】重合単位 (3) が由来する単量体を以下単量体 (3M) という。単量体 (3M) としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソブロペニル基などの重合性部位を有する化合物が挙げられる。具体的には、たとえば、オレフィン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類、(メタ)アクリレート類、イソブロペニルエーテル類、イソブロペニルエステル類、クロトン酸エステル類などが挙げられる。このなかでも炭素数1～15程度の直鎖状、分歧状あるいは環状のアルキル基を有する化合物が好ましい。かかる単量体 (3M) としては、炭素に結合した水素の一部ないし全部がフッ素に置換されたものを採用してもよい。

【0025】具体的な単量体 (3M) としては、たとえば以下の単量体が挙げられる。メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、(パーカルオロアルキル)ビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類。エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、シクロヘキセン等のオレフィン類。アリルアルコール、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、n-ブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル等のアリルエーテル類。

【0026】酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、カプロン酸ビニル、カブリル酸ビニル、ベオバ9およびベオバ11(シェル化学社製、炭素数9～10の分歧脂肪酸のビニルエステルの商品名)、バーサティック酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル類。エチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等の(メタ)アクリレート類。クロトンクロトン酸エチル、クロトン酸ブチル、クロトン酸シクロヘキシル等のクロトン酸エステル類。

【0027】上記単量体の中で特に、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類、イソブロペニルエーテル類、イソブロペニルエステル類およびクロトン酸エステル類から選ばれる単量体が好ましい。最も好ましくは、ビニルエーテル類である。これら好ましい単量体を用いると、フルオロオレフィンと交互共重合する確率が高く、溶解性や耐候性の面

特開平11-60992

8

で好ましい重合体が得られる。特にビニルエーテル類の使用によりは好ましい含フッ素共重合体 (a-1) が得られる。前記重合単位 (2) が由来する単量体も同じ意味でビニルエーテル類の誘導体であることが好ましい。

【0028】フッ素共重合体 (a-1) 中の重合単位 (3) の全重合単位に対する割合は0～70モル%である。重合単位 (2) の好ましい割合が5～40モル%であることより、重合単位 (3) は任意の重合単位といえども相対的にある程度以上含フッ素共重合体 (a-1) 中に含まれていることが好ましい。その割合は5～70モル%であることが好ましい。このうち重合単位 (3) の割合が比較的高い含フッ素共重合体 (a-1) を製造するためには、単量体 (3M) としては上記好ましい単量体であることが好ましい。単量体 (3M) としては上記好ましい単量体以外の単量体を使用する場合は、その単量体に由来する重合単位 (3) の全重合単位に対する割合は20モル%以下、特に10モル%以下が好ましい。特に好ましくは上記好ましい単量体以外の単量体を実質的に使用しない。すなわち、最も好ましくは、単量体 (3M) は上記好ましい単量体の少なくとも1種のみからなる。フッ素共重合体 (a-1) 中の重合単位 (3) の全重合単位に対するより好ましい割合は10～50モル%である。

【0029】含フッ素共重合体 (a-1) は上記した単量体を通常の重合手段で重合して得られる。または、重合後に紫外線硬化性官能基を導入して得られる。かかる重合方法は溶液重合、乳化重合、懸滴重合、パルク重合のいずれの方法によってもよく、所定量の単量体に重合開始剤等の重合開始剤を作用せしめることにより重合が行われる。またその他の諸条件は、通常溶液重合、乳化重合、懸滴重合、パルク重合などを行う際と同様の条件で行うことができる。特に、ラジカル発生剤を重合開始剤とする溶液重合で行うことが好ましい。含フッ素共重合体 (a-1) の数平均分子量が8000～50000である。あまりに分子量が大きなものは溶剤への溶解性が低く、また粘度が高くなりすぎ作業上不都合であり好ましくない。また、単独で光エネルギー照射により硬化させた際に、充分な耐候性を硬化被覆が発揮するためにある程度以上の分子量が必要であり、その下限は8000である。

【0030】本発明における紫外線硬化成分 (a) は、先に述べた含フッ素共重合体系 (a-1) のみからなるばかりでなく、他の紫外線硬化性の官能基を有する化合物との組み合わせからなっていてもよい。この紫外線硬化性官能基含有化合物 (a-2) の全紫外線硬化成分 (a) に対する割合は0～80重合%である。好ましくは0～40重合%である。この紫外線硬化性官能基含有化合物 (a-2) は2種以上からなっていてもよい。またその紫外線硬化性官能基は(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基などのα、β-不飽和基やそれを有

(5)

特開平11-60992

9

する基であり、(メタ)アクリロイル基であることが好みである。紫外線硬化性官能基含有化合物(a-2)は紫外線硬化性官能基を1分子あたり2個以上有する化合物(以下、多官能性化合物という)であることが好みである。しかし紫外線硬化性官能基含有化合物(a-2)一部として紫外線硬化性官能基を1分子あたり1個有する化合物(以下、单官能性化合物という)を使用することもできる。含フッ素共重合系体(a-1)が1分子あたり特に多数の紫外線硬化性官能基を有する場合は、紫外線硬化性官能基含有化合物(a-2)として单官能性化合物のみを使用しうることもある。多官能性化合物の1分子あたりの紫外線硬化性官能基の数は2~50個が適当であり、特に2~30個が好みである。

【0031】以下、紫外線硬化性官能基含有化合物(a-2)として好みの化合物である(メタ)アクリロイル基を有する多官能性化合物について説明する。

【0032】多官能性化合物としては、(メタ)アクリロイル基以外に種々の官能基や結合を有する化合物であってもよい。たとえば、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ウレタン結合、エーテル結合、エステル結合、オエーテル結合、アミド結合などを有していてもよい。特に、硬さと可挠性を両立させやすいウレタン結合を有する(メタ)アクリロイル基含有化合物(いわゆるアクリルウレタン)とウレタン結合を有しない(メタ)アクリル酸エステル化合物が好みである。以下これら2種の(メタ)アクリロイル基含有多官能性化合物について説明する。

【0033】ウレタン結合を有する(メタ)アクリロイル基含有化合物(以下アクリルウレタンという)は、たとえば、(1)(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物(d1)と2以上のイソシアネート基を有する化合物(以下ポリイソシアネートという)との反応生成物、(2)化合物(d1)と2以上の水酸基を有する化合物(d2)とポリイソシアネートとの反応生成物、

(3)(メタ)アクリロイル基とイソシアネートを有する化合物(d3)と化合物(d2)との反応生成物、などがある。これらの反応生成物においては、イソシアネート基が存在しないことが好みである。しかし、水酸基は存在してもよい。したがって、これらの反応生成物の製造においては、全反応原剤の水酸基の合計モル数はイソシアネート基の合計モル数と等しいかそれより多いことが好みである。

【0034】(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物(d1)としては、(メタ)アクリロイル基と水酸基をそれぞれ1個ずつ有する化合物であってもよく、(メタ)アクリロイル基2個以上と水酸基1個を有する化合物、(メタ)アクリロイル基1個と水酸基2個以上を有する化合物、(メタ)アクリロイル基と水酸基をそれぞれ2個以上有する化合物であってもよい。具体例として、上記順に、たとえば、2-ヒドロキシエチル(メ

タ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートなどがある。これらは2以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とのモノエステルまたは1個以上の水酸基を有したポリエステルである。

【0035】さらに化合物(d1)としては、エポキシ基を1個以上有する化合物と(メタ)アクリル酸との開環反応生成物であってもよい。エポキシ基と(メタ)アクリル酸との反応によりエポキシ基が開環してエステル結合が生じるとともに水酸基が生じ、(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物となる。またエポキシ基を1個以上有する化合物のエポキシ基を開環させて水酸基含有化合物とそれを(メタ)アクリル酸エステルに変換することもできる。

【0036】エポキシ基を1個以上有する化合物としては、いわゆるエポキシ樹脂と呼ばれているポリエポキシドが好みである。ポリエポキシドとしては、たとえば多価フェノール類-ポリグリシルエーテル(たとえばビスフェノールA-ジグリシルエーテル)などのグリシル基を2個以上有する化合物や脂環族エポキシ化合物が好みである。さらに、エポキシ基を有する(メタ)アクリレートと水酸基やカルボキシル基を有する化合物との反応生成物を化合物(d1)として使用することもできる。エポキシ基を有する(メタ)アクリレートとしては、たとえばグリシル(メタ)アクリレートがある。

【0037】化合物(d1)の上記以外の具体例としては、たとえば以下の化合物がある。2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,3-ブロバンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ブテン-1,4-ジオールモノ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、グリシドールジ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、シベンタエリスリトールモノ(ないしベンタ)(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-ジグリシルエーテルと(メタ)アクリル酸との反応生成物。

【0038】ポリイソシアネートとしては、通常の单体状のポリイソシアネートはもちろん、ポリイソシアネートの多量体や変性体またはイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーなどのプレポリマー状の化合物であってもよい。

【0039】多量体としては3量体(イソシアヌレート変性体)、2量体、カルボジイミド変性体などがあり、変性体としてはトリメチロールプロパン等の多価アルコールで変性して得られるウレタン変性体、ピュレット変性体、アロハネート変性体、ウレア変性体などがある。プレポリマー状のもの例としては、後述ポリエーテル

(7)

特開平11-60992

11

ポリオールやポリエステルポリオールなどのポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーなどがある。これらポリイソシアネートは2種以上併用して使用できる。

【0040】具体的な单量体状のポリイソシアネートとしては、たとえば、以下のポリイソシアネートがある（〔 〕内は略称）。2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、メチレンビス（4-フェニルイソシアネート）【MDI】、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トランシスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート【XD】、水添XD1、水添MDI、リジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート。

【0041】ポリイソシアネートとしては特に無臭変性ポリイソシアネート（芳香核に直接結合したイソシアネート基を有しないポリイソシアネート）が好ましい。具体的にはヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネートがある。上記のようにこれらポリイソシアネートの多量体や変性体等も好ましい。

【0042】2以上の水酸基を有する化合物（d2）としては、多価アルコールや多価アルコールに比較して高分子量のポリオールなどがある。

【0043】多価アルコールとしては、2～8個の水酸基を有する多価アルコールが好ましく、特に2～6個の水酸基を有する多価アルコールが好ましい。多価アルコールは脂肪族の多価アルコールはもちろん、脂環族多価アルコールや芳香核を有する多価アルコールであってもよい。

【0044】芳香核を有する多価アルコールとしてはたとえば多価フェノール類のアルキレンオキシド付加物や多価フェノール類-ポリグリシルエーテルなどの芳香核を有するポリエボキシドの開環物などがある。

【0045】高分子量のポリオールとしてはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどがある。

【0046】また、ポリオールとして水酸基含有ビニルポリマーをも使用できる。これら多価アルコールやポリオールは2種以上併用することもできる。

12

【0047】多価アルコールの具体例としてはたとえば以下の多価アルコールがある。エチレングリコール、

1, 2-ブロビレングリコール、1, 3-ブロバンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオベンチルグリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ベンタンジオール、シクロヘキサンジオール、ジメチロールシクロヘキサン、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（2-ヒドロキシプロピル）イソシアヌレート、ベンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジベンタエリスリトール、3, 9-ビス（ヒドロキシメチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ【5. 5】ウンデカン、3, 9-ビス（2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ【5. 5】ウンデカン、ビスフェノールA-ジグリシルエーテルの開環物、ビニルシクロヘキセンジオキシドの開環物。

【0048】ポリオールの具体例としてはたとえば以下のポリオールがある。ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコール、ビスフェノールA-アルキレンオキシド付加物、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール。ポリブタジエンジオール、水添ポリブタジエンジオール等の脂肪族ポリオール。ポリエーカブロラクトンポリオール。アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸、アゼライン酸、グルタル酸等の多塩基酸と上記多価アルコールとの反応で得られるポリエステルポリオール。1, 6-ヘキサンジオールとホスゲンの反応で得られるポリカーボネートシオール。

【0049】水酸基含有ビニルポリマーとしてはたとえばアリルアルコール、ビニルアルコール、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートなどの水酸基含有单量体とオレフィンなどの水酸基不含单量体との共重合体がある。

【0050】（メタ）アクリロイル基とイソシアネートを有する化合物（d3）としては、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、メタクリロイルイソシアネート、3-または4-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネートなどがある。

【0051】ウレタン結合を含まない多官能性化合物の具体例としてはたとえば以下の多官能性化合物がある。

【0052】以下の脂肪族多価アルコールの（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオベンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、炭素数14～15の長鎖脂肪族ジオールのジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレ

(8)

特開平11-60992

13

ート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、トリグリセロールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ベンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ベンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリトールベンタ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールとトリメチロールプロパンとの縮合物からなるジオールのジ（メタ）アクリレート。

【0053】以下の芳香環またはトリアジン環を有する多価アルコールや多価フェノールの（メタ）アクリレート、ジ（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）ビスフェノールA、ジ（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）ビスフェノールS、ジ（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）ビスフェノールF、トリス（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ジ（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス（2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル）イソシアヌレート、ビスフェノールAジメタクリレート。

【0054】以下の水酸基含有化合物-アルキレンオキシド付加物の（メタ）アクリレート、水酸基含有化合物-カプロラクトン付加物の（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレンポリオールの（メタ）アクリレート。ただし、EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシドを表し、〔 〕内はポリオキシアルキレンポリオールの分子量を表す。トリメチロールプロパン-EO付加物のトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン-PO付加物のトリ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリトール-カプロラクトン付加物のヘキサ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート-カプロラクトン付加物のトリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール〔200～1000〕ジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール〔200～1000〕ジ（メタ）アクリレート。

【0055】下記（メタ）アクリロイル基を有するカルボン酸エスアルやリン酸エステル。ビス（アクリロイルオキシネオペンチルグリコール）アジペート、ヒドロキシビバリン酸ホオベンチルグリコールエステルのジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオベンチルグリコールエステル-カプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリレート、ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）ホスフート、トリス（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）ホスフート。

14

【0056】下記ポリエポキシドの（メタ）アクリル酸付加物（ただし、ポリエポキシドのエポキシ基1個あたり1分子の（メタ）アクリル酸が付加したもの）、およびグリシジル（メタ）アクリレートと多価アルコールもしくは多価カルボン酸との反応生成物（ただし、多価アルコール等の1分子あたりグリシジル（メタ）アクリレート2分子以上反応したもの）。ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、ビニルシクロヘキセンジオキシド-（メタ）アクリル酸付加物、ジシクロヘンタジエンジオキシド-（メタ）アクリル酸付加物、グリシジル（メタ）アクリレートとエチレングリコールの反応生成物、グリシジル（メタ）アクリレートとプロピレングリコールの反応生成物、グリシジル（メタ）アクリレートとジエチレングリコールの反応生成物、グリシジル（メタ）アクリレートと1,6-ヘキサンジオールの反応生成物、グリシジル（メタ）アクリレートとグリセロールの反応生成物、グリシジル（メタ）アクリレートとトリメチロールプロパンの反応生成物、グリシジル（メタ）アクリレートとフタル酸の反応生成物。

【0057】上記のような（メタ）アクリレート類でかつ未反応の水酸基を有している化合物のアルキルエーテル化物、アルケニルエーテル化物、カルボン酸エステル化物など（以下、変性物ともいう）で、下記のような化合物。アルキル変性ジベンタエリスリトールベンタ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジベンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジベンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ビニルシクロヘキセンジオキシド-（メタ）アクリル酸付加物のアリルエーテル化物、ビニルシクロヘキセンジオキシド-（メタ）アクリル酸付加物のメチルエーテル化物、ステアリン酸変性ベンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート。

【0058】好みい多官能性化合物は下記のアクリルウレタンとウレタン結合を有しない多官能性化合物である。アクリルウレタンの場合、ベンタエリスリトールやその多置体であるポリベンタエリスリトールとポリイソシアネートとヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの反応生成物であるアクリルウレタン、またはベンタエリスリトールやポリベンタエリスリトールの水酸基含有ポリ（メタ）アクリレートとポリイソシアネートとの反応生成物であるアクリルウレタンであって3官能以上（好みしくは4～20官能）の化合物が好みい。ウレタン結合を有しない多官能性化合物としては、ベンタエリスリトール系ポリ（メタ）アクリレートとイソシアヌレート系ポリ（メタ）アクリレートが好みい。ベンタエリスリトール系ポリ（メタ）アクリレートとは、ベンタエリスリトールやポリベンタエリスリトールと（メタ）アクリル酸とのポリエスチル（好みしくは4～20官能のもの）をいう。イソシアヌレート系ポリ（メタ）

(9)

15

アクリレートとは、トリス(ヒドロキシアルキル)インシアヌレートまたはその1モルに1~6モルのカブロラクトンやアルキレンオキシドを付加して得られる付加物と(メタ)アクリル酸とのポリエステル(2~3官能のもの)をいう。これら好ましい多官能性化合物と他の2官能以上の多官能性化合物(特に多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート)とを併用することも好ましい。これら好ましい多官能性化合物は全多官能性化合物に対して50重量%以上が好ましい。

【0059】単官能性化合物としては、1分子中に1個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましい。そのような単官能性化合物は、水酸基、エポキシ基などの官能基を有していてもよい。好ましい単官能性化合物は(メタ)アクリル酸エステル、すなわち(メタ)アクリレートである。

【0060】具体的な単官能性化合物としてはたとえば以下の化合物がある。メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、1-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルグリシルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物。

【0061】本発明の紫外線硬化性被覆組成物における第2の必須成分はコロイド状シリカである。コロイド状シリカ(i)としては、平均粒径200nm以下のコロイド状シリカが適当である。コロイド状シリカ(b)の平均粒径は1~100nmであることが好ましく、特に1~50nmが好ましい。コロイド状シリカ(b)はまた下記表面修飾されたコロイド状シリカであることが、コロイド状シリカの分散安定性およびコロイド状シリカと多官能性化合物との接着性向上の面で好ましい。

【0062】紫外線硬化性の被覆組成物中のコロイド状シリカ(b)の量は、紫外線硬化性の硬化性成分(a)100重量部に対して5重量部以上が適当であり、10重量部以上が好ましい。この量が少ないと場合には充分な表面膜度を有する硬化被膜が得られない。また多すぎると硬化被膜にヘースが発生しやすくなり、また得られた透明被膜成形品を熱曲げ加工などの2次加工を行う場合にはクラックが生じやすくなるなどの問題を生じやすくなる。したがって、コロイド状シリカ(i)量の上限は硬化性成分(a)100重量部に対して300重量部であることが好ましい。より好ましいコロイド状シリカ(b)の量は硬化性成分(a)100重量部に対して5

特開平11-60992

16

0~250重量部である。

【0063】コロイド状シリカ(i)としては表面未修飾のコロイド状シリカを使用することができるが、好ましくは表面修飾されたコロイド状シリカを使用する。表面修飾されたコロイド状シリカの使用は組成物中のコロイド状シリカの分散安定性を向上させる。修飾によってコロイド状シリカ微粒子の平均粒径は実質的に変化しないか多少大きくなると考えられるが、得られる修飾コロイド状シリカの平均粒径は上記範囲のものであると考えられる。

【0064】修飾コロイド状シリカの原料となる未修飾のコロイド状シリカは酸性または塩基性の分散体形態で入手できる。いずれの形態でも使用できるが、塩基性コロイド状シリカを使用する場合は透明被覆層用組成物がゲル化しないように、またシリカがコロイド分散系から沈殿しないように、有機酸の添加のような手段によって分散体を酸性にすることが好ましい。

【0065】コロイド状シリカの分散媒としては種々の分散媒が知られており、原料コロイド状シリカの分散媒は特に限定されない。必要により分散媒を変えて修飾を行ふことができ、また修飾後に分散媒を変えることができる。修飾コロイド状シリカの分散媒はそのまま被覆組成物の媒体(溶媒)とすることが好ましい。被覆組成物の媒体としては、乾燥性などの面から比較的低沸点の溶媒、すなわち通常の塗料用溶媒、であることが好ましい。製造の容易さなどの理由により、原料コロイド状シリカの分散媒、修飾コロイド状シリカの分散媒および被覆組成物の媒体はすべて同一の媒体(溶媒)であることが好ましい。このような媒体としては、塗料用溶媒として広く使用されているような有機媒体が好ましい。

【0066】分散媒としては、たとえば以下のよう分散媒を使用できる。水:メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-メチルプロパノール、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ベンタノン、エチレングリコールのような低級アルコール類;メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類;ジメチルアセトアミド、トルエン、キシレン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトンなど。前記のように特に分散媒としては有機分散媒が好ましく、上記中の有機分散媒のなかではさらにアルコール類およびセロソルブ類が好ましい。なお、コロイド状シリカとそれを分散させている分散媒との一体物をコロイド状シリカ分散液といふ。

【0067】コロイド状シリカの修飾は加水分解性ケイ素基または水酸基が結合したケイ素基を有する化合物(以下これらを修飾剤といふ)を用いて行うことが好ましい。加水分解性ケイ素基の加水分解によってシラノール基が生じ、これらシラノール基がコロイド状シリカ表面に存在すると考えられるシラノール基と反応して結合し、修飾剤がコロイド状シリカ表面に結合すると考えら

(10)

特開平11-60992

17

れる。修飾剤は2種以上を併用してもよい。また後述のように互いに反応性の反応性官能基を有する修飾剤2種をあらかじめ反応させて得られる反応生成物を修飾剤として用いることもできる。

【0068】修飾剤は2個以上の加水分解性ケイ素基やシラノール基を有していてもよく、また加水分解性ケイ素基を有する化合物の部分加水分解結合物やシラノール基を有する化合物の部分結合物であってもよい。好みくは1個の加水分解性ケイ素基を有する化合物を修飾剤として使用する（修飾処理過程で部分加水分解結合物が生じてもよい）。また、修飾剤はケイ素原子に結合した有機基を有し、その有機基の少なくとも1個は反応性官能基もしくは被覆用樹脂との相溶性を有する有機基であることが好ましい。好ましい修飾剤は下記（式イ）で表される化合物である。

【0069】 $W_{1,..} - SiR^1R^2\cdots$ (式イ)

【0070】ただし、Wは加水分解性基、R¹は反応性官能基を有しない1価の有機基、R²は反応性官能基もしくは被覆用樹脂との相溶性を有する有機基、nは0、1、または2を表す。

【0071】Wで表される加水分解性基としては、たとえば、ハロゲン基、アルコキシ基、アシロキシ基、アミド基、アミノ基、アミノキシ基、ケトキシメート基などがあり、特にアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数4以下のアルコキシ基が好ましく、特にメトキシ基とエトキシ基が好ましい。なお、nはりまたは1であることが好ましい。また、（式イ）と同様に表されかつそのWが水酸基である化合物は上記シラノール基を有する化合物の例である。

【0072】R¹で表される反応性官能基を有しない1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭素数1-8以下の炭化水素基が好ましい。この炭化水素基としては、炭素数8以下の炭化水素基、特に炭素数4以下のアルキル基が好ましい。R²としては特にメチル基とエチル基が好ましい。なお、ここにおける1価の有機基とは炭素原子によってケイ素原子に結合する有機基をいう（R²においても同じ）。

【0073】R¹で表される反応性官能基もしくは被覆用樹脂との相溶性を有する有機基としては、含フッ素有機基もしくは反応性官能基を有するアルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭素数1-8以下の炭化水素基が好ましい。この有機基には2以上の反応性官能基を有していてもよい。反応性官能基としては、アミノ基、メルカブト基、エボキシ基、イソシアネート基、重合性不饱和基などがある。重合性不饱和基としてはR¹そのものであってもよく（たとえばビニル基）、（メタ）アクリロイルオキシ基やビニルオキシ基などの有機基と結合してR¹となる重合性不饱和基であってもよい。またアミノ基としては1級、2級のいずれのアミノ基であってもよく、2級アミノ基の場合素の窒素原子に結合した

(10)

18

有機基はアルキル基、アミノアルキル基、アリール基など（特に炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアミノアルキル基およびフェニル基）が好ましい。好ましい反応性官能基はアミノ基、メルカブト基、エボキシ基および（メタ）アクリロイルオキシ基である。反応性官能基が結合する有機基としては、反応性官能基を除いて炭素数8以下のアルキレン基やフェニレン基が好ましく、特に炭素数2-4のアルキレン基（その内でもポリメチレン基）が好ましい。

【0074】具体的な修飾剤としては反応性官能基の種類によって分けると、たとえば以下のような化合物がある。

【0075】（メタ）アクリロイルオキシ基含有シラン類； γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなど。

【0076】アミノ基含有シラン類； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキ

シラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレアドプロピルトリエトキシシラン、N-（N-ビニルベンジル- β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランなど。

【0077】メルカブト基含有シラン類； γ -メルカブトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカブトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカブトプロピルメチルジメトキシシランなど。

【0078】エボキシ基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランなど。

【0079】イソシアネート基含有シラン類； γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなど。

【0080】互いに反応性の反応性官能基を有する修飾剤2種をあらかじめ反応させて得られる反応生成物としては、たとえば、アミノ基含有シラン類とエボキシ基含有シラン類との反応生成物、アミノ基含有シラン類と（メタ）アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応生成物、エボキシ基含有シラン類とメルカブト基含有シラン類との反応生成物、メルカブト基含有シラン類同士2

(11)

特開平11-60992

19

分子の反応生成物などがある。

【0081】コロイド状シリカの修飾は通常、加水分解性基を有する修飾剤をコロイド状シリカに接触させて加水分解することにより行う。たとえば、コロイド状シリカ分散液に修飾剤を添加し、コロイド状シリカ分散液中に修飾剤を加水分解することによって修飾できる。この場合、修飾剤の加水分解物はコロイド状シリカの微粒子表面に化学的にまたは物理的に結合し、その表面を修飾すると考えられる。特にコロイド状シリカ表面には通常シラノール基が存在することより、このシラノール基が修飾剤の加水分解で生成するシラノール基と結合して修飾剤の加水分解残基が結合した表面が生成すると考えられる。また、加水分解物自身の補台反応が進んだものが同様に表面に結合する場合もあると考えられる。また、本発明においては修飾剤をある程度加水分解を行った後にコロイド状シリカ分散液に添加して修飾を行ふこともできる。

【0082】コロイド状シリカの表面を加水分解性基を有する修飾剤で修飾する場合、修飾剤をコロイド状シリカ分散液に添加混合して、系中の水または新たに加える水により加水分解することにより、この加水分解物が表面が修飾された修飾コロイド状シリカが得られる。修飾剤の加水分解反応、およびコロイド状シリカ表面のシラノール基と修飾剤またはその部分加水分解補台物との反応を効果的に促進するために触媒を存在させることが好ましい。シラノール基を有する修飾剤で修飾する場合もシラノール基同士の反応を促進するために触媒を存在させることが好ましい。

【0083】この触媒としては、酸やアルカリがある。好ましくは無機酸および有機酸から選ばれる酸を使用する。無機酸としては、たとえば塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸等のハログン化水素酸や硫酸、硝酸、リン酸等を使用できる。有機酸としては、辛酸、酢酸、シウ酸、アクリル酸、メタクリル酸等を使用できる。

【0084】加水分解反応を均一に進行しめるために通常溶媒中で反応が行われる。通常この溶媒は原封コロイド状シリカ分散液の分散媒である。しかし、この分散媒以外の溶媒やこの分散媒と他の溶媒の混合溶媒であってもよい。この溶媒の条件としては、修飾剤を溶解し、水および触媒との相溶性があり、加えてコロイド状シリカの凝集を起こしにくいものであることが好ましい。

【0085】具体的には、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール、セーブタノールのような低級アルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；ジメチルアセトアミド等を挙げうる。

【0086】これらの溶媒は先に述べたコロイド状シリカの分散媒をそのまま用いてもよく、分散媒以外の溶媒

20

に置換して用いてもよい。また分散液にその分散媒以外の溶媒を必要な量新たに加えて用いてもよい。

【0087】反応温度としては室温から用いる溶媒の沸点までの間が好ましく、反応時間は温度にもよるが0.5～24時間の範囲が好ましい。

【0088】コロイド状シリカの修飾において、修飾剤の使用量は特に限定されないが、コロイド状シリカ（分散液中の固形分）100重量部に対し、修飾剤1～100重量部が適当である。修飾剤の量が1重量部未満では表面修飾の効果が得られにくい。また、100重量部超では未反応の修飾剤やコロイド状シリカ表面に担持されていない修飾剤の加水分解物・結合物が多量に生じ、被覆成物の硬化の際それらが連鎖移動剤として働いたり、硬化後の被覆の可塑剤として働き、硬化被覆の硬度を低下させるおそれがある。

【0089】本発明における第3に必須成分は光重合開始剤（c）である。本発明被覆組成物における光重合開始剤（c）の量は、紫外線硬化性成分（a）を硬化しうる有効量である限り特に限定されるものではない。しかし通常の場合、紫外線硬化性成分（a）100重量部に対して0.01～20重量部、特に0.1～10重量部が好ましい。

【0090】光重合開始剤（c）としては、公知～周知のものを使用できる。特に入手容易な市販のものが好ましい。光重合開始剤（c）としては、アリールケトン系光重合開始剤（たとえば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、アルキルアミノベンゾフェノン類、ベンジル類、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール類、ベンジルベンゾエート類、α-アシロキシムエスチル類など）、含イオウ系光重合開始剤（たとえば、スルフィド類、チオキサントン類など）、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤（たとえば、モノアシルホスフィンオキシド類、ジアシルホスフィンオキシド類など）、その他の光重合開始剤がある。光重合開始剤は2種以上併用できる。また、光重合開始剤はアミン類などの光増感剤と組み合わせて使用することもできる。具体的な光重合開始剤としては、たとえば以下のようない化合物がある。

【0091】4-フェノキシシクロロアセトフェノン、4-4-トーブチル-ジクロロアセトフェノン、4-4-トーブチル-トリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルブロバン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルブロバン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-メチルブロバン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-ブロビル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノブロバン-1-オン。

(12)

21

【0092】ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブロビルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(1-ブチルバーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、9, 10-フェナントレンキノン、カンファーキノン、ジベンゾスベロン、2-エチルアントラキノン、4', 4''-ジエチルイソフタロフェノン、 α -アシロキシムエスチル、メチルフェニルグリオキシレート。

【0093】4-ベンジイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン。

【0094】2, 4, 6-トリメチルベンジイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンジイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジメチルベンジイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンジイル)-2, 4, 4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド。

【0095】本発明の被覆用組成物は上記基本的3成分以外に溶剤や種々の配合剤を含むことができる。溶剤は通常必須の成分であり、紫外線硬化性成分(a)が特に低粘度の液体でない限り溶剤が使用される。溶剤としては、通常多官能性化合物を硬化成分とする被覆用組成物に使用される溶剤を使用できる。また原料コロイド状シリカの分散媒をそのまま溶剤としても使用できる。さらには基材の種類により適切な溶剤を選択して用いることが好ましい。溶剤の量は必要とする組成物の粘度、目的とする硬化被膜の厚さ、乾燥温度条件などにより適宜変更できる。通常は紫外線硬化性成分(a)の100倍重量以下、好ましくは0.1~10倍重量用いる。

【0096】溶剤としてはたとえば前記コロイド状シリカを修飾するための加水分解に用いる溶媒として挙げた、低級アルコール類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類などの溶剤がある。そのほか、酢酸n-ブチル、ジエチレングリコールモノアセテートなどのエスチル類、ハロゲン化炭水素類、炭化水素類などがある。耐溶剤性の低い芳香族ポリカーボネート樹脂の被覆には低級アルコール類、セロソルブ類、エスチル類、それらの混合物などが適当である。

【0097】本発明の被覆用組成物には、必要に応じて紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、熱重合防止剤などの安定剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、顔料、分散剤、帶電防止剤、防墨剤などの界面活性

特開平11-60992

22

剤類、酸、アルカリおよび塩類などから選ばれる硬化触媒等、そして、銳感剤などを適宜配合して用いてよい。特に紫外線吸収剤や光安定剤などの安定剤の配台が好ましい。紫外線吸収剤としては合成樹脂用紫外線吸収剤として市販されているもの、たとえばベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、を使用しうる。光安定剤としては合成樹脂用光安定剤として市販されているもの、たとえば2, 2', 6, 6-テトラアルキルビペリジン誘導体からなるヒンダードアミン系光安定剤を使用しうる。

【0098】本発明の紫外線硬化性の被覆用組成物は、種々の基材に適用しその表面に硬化被膜を形成できる。基材としては各種合成樹脂、特に透明合成樹脂が好ましい。このような透明合成樹脂としては芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂(アクリル樹脂)、ポリスチレン樹脂などがある。特に芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。この基材は成形されたものであり、たとえば平板や波板などのシート状基材、フィルム状基材、各種形状に成形された基材、少なくとも裏面層が各種合成樹脂からなる複層体等がある。基材としては、特に芳香族ポリカーボネート樹脂製シートが好ましい。

【0099】本発明の被覆用組成物は、基材にディッピング法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、ロールコート法、ブレードコート法、エアーナイフコート法等の方法で塗布し、溶剤を含む組成物の場合は乾燥した後、紫外線を照射して硬化させる。紫外線源としてはキセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーチ灯、タンクステンランプ等が使用できる。照射時間は、紫外線硬化性成分(a)の種類、光重合開始剤(c)の種類、被膜厚、紫外線源等の条件により適宜変える。通常は1~60秒照射することにより目的が達成される。さらに硬化反応を完結させる目的で、紫外線照射後加熱処理することもできる。

【0100】硬化被膜の厚さは、所望により種々の厚さを採用できる。通常は1~50 μm の厚さの硬化被膜、好ましくは3~20 μm の厚さの硬化被膜を形成することが好ましい。

【0101】
【実施例】以下、本発明を合成例(例1~16)、実施例(例17~22)、比較例(例23、24)に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されない。例17~24についての各種物性の測定および評価は以下に示す方法で行い、その結果を表2に示した。

【0102】[初期墨値、耐摩耗性] テーパー磨耗試験法により、2つのCS-10F磨耗輪にそれぞれ500gの重りを組み合わせ100回転と500回転させたときの墨値をヘーズメータにて測定した。なお、墨値(ヘ

(13)

23

ーズ) の測定は磨耗サイクル軌道の 4 カ所で行い、平均値を算出した。初期基価は磨耗試験前の基価の値(%)を、耐磨耗性は(磨耗試験後基価) - (磨耗試験前基価) の値(%)を示す。

【0103】[密着性] サンプルを剃刀の刃で 1 mm 間隔で横溝をそれぞれ 11 本の切れ目を付け、100 個の基盤の目を作る。そして、市販のセロハンテープをよく密着させた後、90 度手前方向に急激にはがした際の、被膜が剥離せずに残存したマス目の数(X)を $x/100$ で表す。

【0104】[耐候性] サンシャインウエザーメータを用いてブラックパネル温度 63°C で、降雨 12 分、乾燥 48 分のサイクルで 3000、5000 時間暴露後、外観の評価を行った。「変化なし」とは外観に変化がなかったことを示す。

【0105】[例 1] エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカ(シリカ含置 30 重置%、平均粒径 1.1 nm) 100 重置部に 3-メルカブトプロピルトリメトキシラン 5 重置部と 0.1 N 塩酸 3.0 重置部を加え、100°C にて 6 時間加熱攪拌した後 12 時間室温下で熱成することにより、メルカブトシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0106】[例 2] エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカ(シリカ含置 30 重置%、平均粒径 1.1 nm) 100 重置部にニアクリロイルオキシプロピルトリメトキシラン 5 重置部と 0.1 N 塩酸 3.0 重置部を加え、100°C にて 6 時間加熱攪拌した後 12 時間室温下で熱成することにより、アクリルシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0107】[例 3] エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカ(シリカ含置 30 重置%、平均粒径 1.1 nm) 100 重置部に N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシラン 5 重置部と 0.1 N 塩酸 3.0 重置部を加え、100°C にて 6 時間加熱攪拌した後 12 時間室温下で熱成することにより、アミノシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0108】[例 4] エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカ(シリカ含置 30 重置%、平均粒径 1.1 nm) 100 重置部に 3-グリシドキシプロピルトリメトキシラン 5 重置部と 0.1 N 塩酸 3.0 重置部を加え、100°C にて 6 時間加熱攪拌した後 12 時間室温下で熱成することにより、エポキシシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0109】[例 5] エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカのかわりにイソプロパノール分散型コロイド状シリカ(シリカ含置 30 重置%、平均粒径 1.1 nm) 100 重置部を用いた他は例 1 と同じにして、メルカブトシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0110】[例 6] エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカのかわりにイソプロパノール分散型コロイド状

特開平 11-60992

24

シリカ(シリカ含置 30 重置%、平均粒径 1.1 nm) 100 重置部を用いた他は例 2 と同じにして、アクリルシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0111】[例 7] 1 L フラスコに 4-ヒドロキシプロピルビニルエーテル 100.0 g (0.86 モル) と 2-カブロラクトンを 491.3 g (4.30 モル) を計り取り、テトラブチルチタネートを 1.78 mg を添加した後、150°C で 6 時間攪拌下で反応せしめることにより、水酸基を有する数平均分子量で 680 のラクトン変成ヒドロキシプロピルビニルエーテルを得た。

【0112】[例 8] 内容積 550 cm³ のステンレス製攪拌機付耐圧反応器に、4-ヒドロキシプロピルビニルエーテル 120.0 g (1.03 モル) と水酸化カリウム 0.9 g を計り取り、プロピレンオキシドを徐々に添加し(総量: 180 g)、3 kg/cm²、110°C で 2 時間にわたり反応を行った。得られた液体を合成マグネシアで精製して水酸基を有するプロピレンオキシド変成ヒドロキシプロピルビニルエーテルを得た。

【0113】[例 9] 例 7 で得られた例 7 M を 1 L のフ

ラスコに 100 g (0.15 モル) の水酸基が含まれる) 計り取り、アセトン 100 g、トリエチルアミン 17.7 g (0.17 モル) およびハイドロキノンモノメチルエーテル 15 mg を加え、窒素気流下 40°C で 10 分間攪拌した。その後、シンナモイルクロライド 26.6 g (0.16 モル) を 100 g のアセトンに溶かした溶液を 30 分にわたり滴下した。その後 57°C に昇温し、1 時間にわたり攪拌し反応を完結せしめた。その後、アンモニウム塩を滤別し、滤液を 3 L の攪拌されている水に滴下し、生成物を再沈殿せしめた。その後、析出した樹脂を 2 回水で洗浄した後乾燥し、目的のシンナモイル基の導入されたラクトン変成ヒドロキシプロピルエーテル(以下、例 9 M という)を得た。

【0114】[例 10] 例 8 で得られた例 8 M を例 9 と同じ手法でシンナモイル基を導入し、目的のシンナモイル基の導入されたプロピレンオキシド変成ヒドロキシプロピルビニルエーテル(以下、例 10 M という)を得た。

【0115】[例 11~16] 内容積 550 cm³ のステンレス製攪拌機付耐圧反応器に、キシレン 25.2 g、エタノール 71 g、炭酸カリウム 1.4 g およびアゾイソブチロニトリル 2.2 g を仕込み、表 1 に示す組成の単体を重合させた。重合は、クロロトリフルオロエチレン(CTFE) またはテトラフルオロエチレン(TFE) を除く単体を仕込んだ後、液体窒素による浴槽空気を除去し、次いで、CTFE または TFE を導入し、徐々に昇温した後温度を 65°C に維持し、攪拌下で 6~10 時間重合反応を続けた後、反応器を水冷して重合を停止することにより行った。反応器を室温まで冷却した後、未反応単体を抜き出し、反応器を開放した。重合体溶液を通過した後、エバボレータを用いて 50°C でエタノールを除去し、含フッ素重合体のキシレン溶液を得

(14)

25

た。得られた含フッ素共重合体の分子量を表1に示した。
【0116】なお、表1中、EVEはエチルビニルエーテル、CHVEはシクロヘキシリビニルエーテル、HBVEは4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、分子量は数平均分子量を表す。分子量を除き表中の数値は仕込み*

特開平11-60992

26

* 重量(単位はg)を示し、()内の数値は仕込みモル比を示す。未反応の单体の量はごく少量であり、仕込みモル比は重合体中の重合単位のモル比にはほぼ等しい。
【0117】
【表1】

单量体	例11	例12	例13	例14	例15	例16
TFE	69.5 (50.0)	69.5 (50.0)	—	—	—	—
CTPE	—	—	80.9 (50.0)	80.9 (50.0)	80.9 (50.0)	80.9 (50.0)
EVE	40.0 (40.0)	20.0 (20.0)	40.0 (40.0)	20.0 (20.0)	40.0 (40.0)	40.0 (40.0)
CHVE	—	35.0 (20.0)	—	35.0 (20.0)	—	—
HBVE	16.1 (10.0)	16.1 (10.0)	16.1 (10.0)	16.1 (10.0)	—	—
例9M	—	—	—	—	65.5 (10.0)	—
例10M	—	—	—	—	—	40.5 (10.0)
分子量	16000	16000	16000	16000	16000	16000

【0118】【例17】例11で得られた含フッ素共重合体を1Lのフラスコに100g(0.11モル)の水酸基が含まれる)計り取り、さらにアセトン100g、ハイドロキノンモノメチルエーテル15mlおよびジオクチル酸銀2.0mlを加え、窒素気流下4°Cで10分間搅拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート17.1g(0.11モル)を100gのアセトンに溶かした溶液を30分にわたり滴下した。その後4°Cに反応温度を保って10時間に渡り搅拌し反応を完結せしめた。その後、溶媒を除去し目的の光重合性基の導入された含フッ素共重合体を得た。

【0119】次に、搅拌機および冷却管を装着した300mlの4つ口フラスコに、イソプロパノール84.3g、酢酸ブチル84.3g、プロピレンジコールモノメチルエーテル5.7g、1-ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン4.50mg、2-(3,5-ジ-1-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール1.5g、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート600mg:およびレベリング剤(ピック・ケミー社製BYK306)600mgを加え溶解させた。

【0120】統いて、先に合成した光重合性基を含有する含フッ素共重合体を脱気後30gを加え、常温で1時間搅拌した。次に、この反応容器に例1で得たメルカブトシラン修飾コロイド状シリカ分散液54.5gを加え、さらに0.5時間常温で搅拌して、被覆用組成物を

得た。

【0121】そして、厚さ3mmの透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板に、スプレー塗工装置を用いてこの被覆用組成物を塗工(ウェット厚み16マイクロメートル)して、80°Cの熱風循環オーブン中で5分間放置した。そして、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて3000mJ/cm²(波長300~390nm領域の紫外線積算エネルギー)の紫外線を照射し、膜厚5μmの透明被覆膜を形成させた。このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。

【0122】【例18】例1で得た修飾コロイド状シリカ分散液のかわりに、例2で得た修飾コロイド状シリカ分散液を同量用いて、例1で得た含フッ素共重合体のかわりに、例12で得た含フッ素共重合体を同量用いた他は例17と同じにして被覆用組成物を調製し、例17

46 と同じ条件でサンプルを製造した。

【例19】例1で得た修飾コロイド状シリカ分散液のかわりに、例3で得た修飾コロイド状シリカ分散液を同量用いて、例11で得た含フッ素共重合体のかわりに、例13で得た含フッ素共重合体を同量用いた他は例17と同じにして被覆用組成物を調製し、例17と同じ条件でサンプルを製造した。

【0123】【例20】例1で得た修飾コロイド状シリカ分散液のかわりに、例4で得た修飾コロイド状シリカ分散液を同量用いて、例11で得た含フッ素共重合体のかわりに、例14で得た含フッ素共重合体を同量用いた

(15)

特開平11-60992

27

他は例17と同じにして被覆用組成物を調製し、例17と同じ条件でサンプルを調製した。

【0124】【例21】搅拌機および冷却管を接着した300mLの4つ口フラスコに、イソプロパンール47.8g、酢酸ブチル84.3g、プロビレングリコールモノメチルエーテル42.2g、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン45.0mg、2-(3.5-ジメチアミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール1.5g、ビス(1-オクチルオキシ-2,2.6.6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート600mg、およびレベリング剤(ピック・ケミー社製BYK306)600mgを加え溶解させた。

【0125】統いて、例16で合成した光架橋性基を含有する含フッ素共合体30gを加え、常温で1時間搅拌した。次に、この反応容器に例5で得たメルカブトシラン修飾コロイド状シリカ分散液54.5gを加え、さらに1.5時間常温で搅拌して、被覆用組成物を得た。

【0126】そして、厚さ3mmの透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板に、スプレー塗工装置を用いてこの被覆用組成物を塗工(ウェット厚み16マイクロメートル)して、80°Cの熱風循環オーブン中で5分間放置した。そして、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて3000mJ/cm² (波長300~390nm領域の紫外線積算エネルギー)の紫外線を照射し、膜厚5μmの透明被覆層を形成させた。このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。

【例22】例5で得た修飾コロイド状シリカ分散液のかわりに、例6で得た修飾コロイド状シリカ分散液を同量用いて、例15で得た含フッ素共合体のかわりに、例16で得た光架橋性基を有する含フッ素共合体を同量用いた他は例21と同じにして被覆用組成物を調製し、例21と同じ条件でサンプルを調製した。

* 【0127】【例23】例17において修飾コロイド状シリカを加えないことの他はすべて同じ条件でサンプルを調製した。このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。

【0128】【例24】搅拌機および冷却管を接着した300mLの4つ口フラスコに、イソプロパンール15g、酢酸ブチル15g、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン50.0mg、2-(3.5-ジメチアミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール3.0mg、8-アセチル-3-ドデシル-7.7.9.9-テトラメチル-1.3.8-トリアズスピロ[4.5]デカシ-2.4-ジオン200mg、およびレベリング剤(ピック・ケミー社製BYK306)200mgを加え溶解させた。

【0129】統いて、トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート10gを加え、遮光しながら常温で1時間搅拌した。次に、この反応容器に例1で得たメルカブトシラン修飾コロイド状シリカ分散液14.3gを加え、さらに0.5時間常温で搅拌して、被覆用組成物を得た。

【0130】厚さ3mmの透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板(150mm×300mm)にバーコータを用いてこの被覆用組成物を塗工して塗膜を形成させ、80°Cの熱風循環オーブン中で5分間放置した。そして、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて3000mJ/cm² (波長300~390nm領域の紫外線積算エネルギー)の紫外線を照射し、膜厚7μmの硬化被膜を形成させた。このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。

【0131】

【表2】

*

	初期硬度 (%)	耐磨耗性		密着性 x/100	耐候性	
		100回	500回		3000h	5000h
例17	0.3	2.8	7.5	100	変化なし	変化なし
例18	0.2	3.1	8.2	100	変化なし	変化なし
例19	0.3	2.4	7.2	100	変化なし	変化なし
例20	0.3	3.2	8.7	100	変化なし	変化なし
例21	0.2	3.0	8.0	100	変化なし	変化なし
例22	0.3	2.8	7.4	100	変化なし	変化なし
例23	0.2	10.5	46.6	100	変化なし	変化なし
例24	0.3	1.0	5.3	100	変化なし	やや白化

【0132】

【発明の効果】本発明の紫外線硬化性の被覆組成物は、紫外線硬化性官能基を有する含フッ素共合体とコロイ

ド状シリカを含有することより、高い表面硬度と高い耐候性との併有する被膜を形成することができる。

(16)

特開平11-60992

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号		
C 08 J 7/04	CFD	F I	
C 09 D 5/00		C 08 J 7/04	CFDL
127/22		C 09 D 5/00	C
151/00		127/22	
		151/00	